

文章编号 1672-6634(2021)03-0048-07

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2021.03.007

磺酸基树脂对铜、铅、镉离子的吸附行为

胡耀强^{1,2}, 郭敏^{2,3}, 叶秀深^{2,3}, 李权^{2,3}, 刘海宁^{2,3}

(1.广东海洋大学 海洋与气象学院, 广东 湛江 524088; 2.中国科学院 青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合利用重点实验室, 青海 西宁 810008; 3.青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008)

摘要 微塑料降解缓慢, 由于部分塑料带有特殊基团, 会对重金属离子产生吸附作用。一旦微塑料被摄入人体, 重金属离子会重新释放, 危及人的健康。基于微塑料常见骨架组成中的 PS(聚苯乙烯), 及常在塑料中出现的官能团磺酸根, 选择骨架结构为苯乙烯-二乙烯苯共聚的 D101 和 S001(Seplite 001X7, 含有磺酸根基团)为研究对象, 初步模拟考察微塑料及其中的磺酸根基团对水体中铜、铅、镉离子的吸附行为。结果表明: 通过对比 D101 和 S001 的吸附效果, 聚苯乙烯-二乙烯苯骨架不吸附铜、铅、镉离子, 磺酸根的存在是吸附铜、铅、镉离子的根本原因。水体动力混合效果是影响三种重金属离子吸附速率的最主要因素, 当采用搅拌的方式获得良好水体混合效果时, 5 h 内可达到吸附平衡。与搅拌相比, 升温对吸附速率的提升和平衡吸附量的改变不显著。Na⁺ 的存在削弱了铜、铅、镉离子与磺酸根之间的静电吸引作用, 进而大幅抑制 S001 对三种重金属离子的吸附。离子交换是 S001 吸附铜、铅、镉离子的作用机制。对于研究微塑料在水体中吸附重金属离子的性能具有很好的借鉴意义。

关键词 重金属; 聚苯乙烯; 磺酸基; 吸附

中图分类号 O647.3

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



The Adsorption Behavior of Sulfonate Resin to Copper, Lead and Cadmium Ions

HU Yaoqiang^{1,2}, GUO Min^{2,3}, YE Xiushen^{2,3},
LI Quan^{2,3}, LIU Haining^{2,3}

(1.School of Ocean and Meteorology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China; 2.CAS Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; 3.Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining 810008, China)

Abstract Microplastics have a characteristic of slow degradation. They can adsorb heavy metal ions because of special functional groups. When ingested into human body, these ions would be released again, and endanger human's health. On the basis of common skeleton composition of microplastics, PS(polystyrene) and common functional group, sulfonate, D101 and S001(Seplite 001X7, with sulfonate groups) resins with skeleton of polystyrene-divinylbenzene were selected as research objects. The adsorption behavior of copper,

收稿日期: 2020-10-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1607102); 青海省应用基础研究项目(2019-ZJ-7014); 广东海洋大学博士启动基金(R17070)资助

通讯作者: 刘海宁, 女, 汉, 博士, 研究员, 研究方向: 资源综合利用, E-mail: liuhn@isl.ac.cn.

lead and cadmium ions in aqueous solution by microplastics and its sulfonate groups were preliminary stimulated studied. Results show that the skeleton polystyrene-divinylbenzene do not adsorb copper, lead and cadmium ions by comparing the adsorption effects of D101 and S001. The dynamic mixing effect of solution is the most important factor affecting the adsorption rate of the three heavy metal ions. When using agitation to obtain good mixing effect, adsorption equilibrium can be obtained within 5 h. However, compared with stirring, the acceleration and equilibrium capacity of adsorption process influenced by heating is not obvious. The existence of Na^+ weakens the electrostatic attraction between copper, lead, cadmium ions and sulfonate, then inhibiting the adsorption of these three heavy metal ions by S001. Ion exchange is attributed to the mechanism by which S001 adsorb copper, lead and cadmium ions. This work has a good reference meaning for studying the adsorption performance of microplastics in adsorbing heavy metal ions in water.

Key words heavy metal; PS; sulfonate; adsorption

0 引言

塑料制品已广泛存在于人们的日常生活中,这类废物的不当处理使其易分散在环境中,常见成分有PE、PS、PA、PVC等^[1,2]。大部分塑料降解缓慢,在多种物理化学因素的作用下变为尺寸更小的微塑料^[3,4]。ECHA将含有高分子链的、粒径处于1 nm至5 mm,或纤维状长度3 nm至15 mm(长径比大于3)、固体颗粒小于5 mm的塑料颗粒被归为微塑料^[5]。微塑料随着降雨和地表径流汇入到湖泊海洋中,随着湖水、海水的流动逐渐发展成为全球性污染^[6,7]。当微塑料被动物摄入体内后,通过食物链可随着食物被摄入人体,难以被代谢出体外^[8,9]。

微塑料除了本身可以随着食物链进入人体之外,还可吸附疏水性的有机分子和重金属离子^[1]。在疏水作用、 π - π 作用下,苯、多氯联苯、多环芳烃、烷烃等多种有机小分子可以吸附在PE、PS等微塑料的高分子骨架上,也可通过氢键、静电吸引作用吸附亲水性的有机分子^[1,10,11]。PVC、PET等材质的微塑料可同时吸附铜、铅、镉等多种重金属离子污染物,被摄入到生物体内,重金属离子会被重新释放,经食物链富集后,危害人的身体健康^[10,12]。水处理技术中吸附法、离子交换法的广泛使用,使接枝有胺基、羧基、磺酸基等官能团的高分子材料大量使用,重金属离子的吸附效果会显著增强^[13-15]。当这些材料被处置不当时,会在自然界中降解为微塑料,吸附富集水体中的重金属离子,形成复合污染。随着食物链进入人体后,吸附的重金属离子会不同程度的释放出来,危及人体健康^[9]。基于上述因素,人们愈发意识到微塑料的危险性。

微塑料收集困难,且本身携带的官能团种类和数量难以控制,使得研究其中磺酸根对重金属离子的作用规律存在障碍。本文为研究其作用规律,选择常见的PS为骨架且人工修饰有磺酸基的树脂作为研究对象,设计吸附体系,探究磺酸根基团对铜、铅、镉离子的吸附行为,以期对微塑料的吸附及处理提供参考。

1 实验材料和方法

1.1 材料

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (>99%)、 $\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ (>98%)、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (>99%)分别购自上海泰坦科技股份有限公司、上海麦克林生化科技有限公司、上海试剂四厂,标准溶液购自国家钢铁材料测试中心钢铁研究总院。D101和S001(Seplite 001X7)树脂均购自西安蓝晓科技有限公司。D101和S001具有相同的分子骨架,由苯乙烯-二乙烯苯共聚而成。其中D101为弱极性大孔树脂,S001被修饰有磺酸基团。将两种树脂进行研磨筛分,选取60目与100目中间截留部分,使用无水乙醇浸泡出去残留有机小分子,再使用去离子水多次清洗,储存在密闭容器中备用。

从图1吸附前后的照片可以看出,D101在吸附过程前后的外观形貌未发生变化,而S001在吸附铜离子后颜色变为绿色(图1f),吸附铅、镉离子后外观形貌则未发生变化。

1.2 吸附实验

将0.1 g D101或S001加入到100 mL分别含有铜、铅、镉离子的溶液中,放置于恒温水浴振荡器进行静

态吸附实验。改变水浴温度,考察溶液温度对吸附动力学过程的影响;将吸附溶液放置于恒温夹套玻璃杯中,在磁力搅拌条件下考察混合方式的改变对吸附动力学过程的影响;配置不同浓度的铜、铅、镉盐溶液,考察重金属离子初始浓度对平衡吸附量的影响;使用 HCl 调节吸附液 pH,考察酸性和中性环境下溶液初始 pH 对平衡吸附量的影响;以 NaCl 为盐度调节剂,考察 S001 在吸附三种重金属离子过程中的抗干扰能力;考察初始浓度影响时的选取范围为 10-200 mg/L。实验过程中离子浓度测定均使用原子吸收光谱仪进行测定,吸附量的计算按照公式

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}, \quad (1)$$

C_0 、 C_t 分别为初始时刻和 t 时刻吸附质离子浓度 (mg/L), V 是吸附溶液体积 (L), m 是吸附剂质量 (g), q_t 为吸附剂 t 时刻时的吸附量 (mg/g)。

1.3 仪器表征

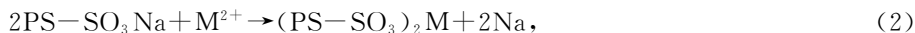
使用 JSM-5610LV 型(日本 JEOL 公司)FTIR 对 D101 和 S001 吸附前后的官能团进行表征;使用 Nexus 型(美国 Thermo Nicolet 公司)SEM-EDS 对 D101 和 S001 吸附前后表面的元素组成进行分析。

2 实验结果与讨论

2.1 吸附时间

Weber&Smith 认为吸附质分子从溶液相扩散至吸附剂外表面及在吸附剂孔道内部的扩散过程通常为吸附过程的控速步骤^[16]。加速化学反应过程中固液界面传质速率的常见方法有振荡、搅拌、超声、鼓泡等^[17,18],吸附过程中一般采用振荡的方式模拟实际水体运动对吸附过程的影响。本文首先采用了振荡的方式,考察 D101 和 S001 吸附铜、铅、镉的动力学过程。D101 对三种重金属离子未表现出吸附效果,S001 则展现出良好的吸附效果,如图 2(a),如化学反应方程式(2)所示,铜、铅、镉离子均为正二价离子,与磺酸根之间存在较强的静电吸引作用,易将磺酸根原本结合的钠离子置换下来。

从吸附过程可以看出,达到平衡的时间需要 100 h 以上。为探究传质过程对吸附过程整体的影响,进一步考察了搅拌条件下的吸附动力学过程,发现在 100 rpm 转速的搅拌下,5 h 即可达到吸附平衡,如图 2(b)。可见吸附质的传质阶段对整个吸附过程的影响十分显著。这也在一定程度上意味着运动剧烈的水体中重金属离子可能在几小时内即可达到吸附平衡。



其中 M^{2+} : Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 。

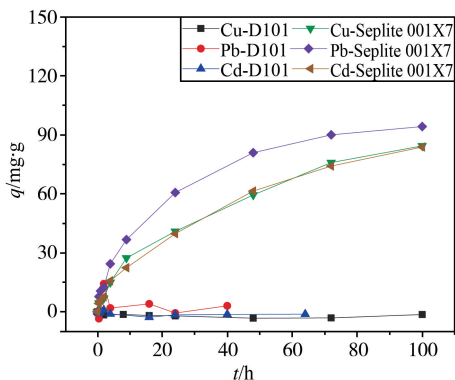
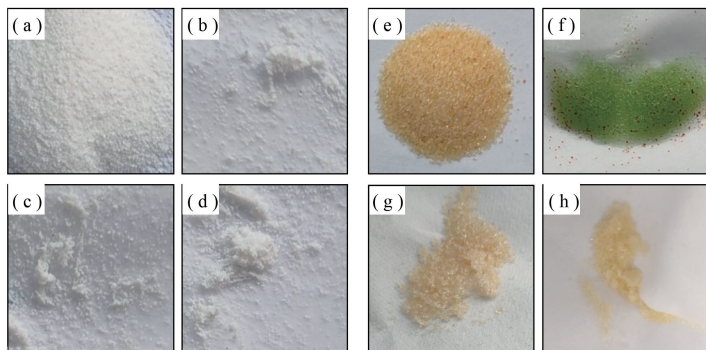


图2 振动和磁力搅拌对 D101 和 S001 吸附动力学过程的影响



注:a:D101;b:D101-Cu;c:D101-Pb;d:D101-Cd;e:S001;f:S001-Cu;g:S001-Pb;h:S001-Cd。

图1 D101 和 S001 吸附前后的数码照片

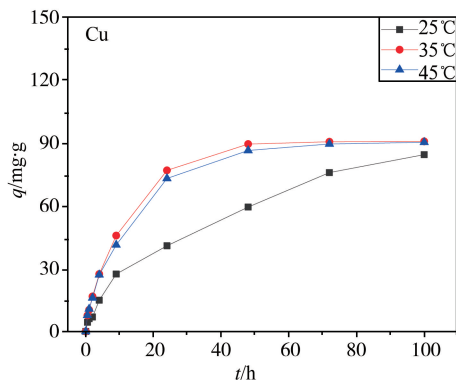


图3 温度对 S001 吸附铜、铅、镉离子的影响

2.2 温度

一般情况下, 升温可以加速分子的运动速率, 进而加速分子在吸附过程各阶段的扩散速率, 而温度对平衡吸附量的影响主要受吸附反应热效应的影响^[19]。结合图 2 和图 3 分析, 在实验选定的温度范围内, 温度变化对 S001 吸附铜、铅、镉离子的动力学过程和平衡吸附量的影响不显著。

2.3 动力学模型拟合

准一级和准二级动力学模型可以根据吸附平衡前的动力学数据预测初始吸附速率和平衡吸附量^[20]。准一级动力学模型是基于吸附质分子扩散过程为控速步骤, 而准二级动力学模型则基于吸附反应为化学吸附过程的控速步骤^[21]。因此, 采用二者对 S001 吸附铜、铅、镉离子的动力学过程进一步分析, 拟合方程分别为方程(3)、(4)。

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \tag{3}$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e, \tag{4}$$

k_1 、 k_2 分别为准一级速率常数(h^{-1})和准二级速率常数($g/(mg^{-1} \cdot h^{-1})$)。

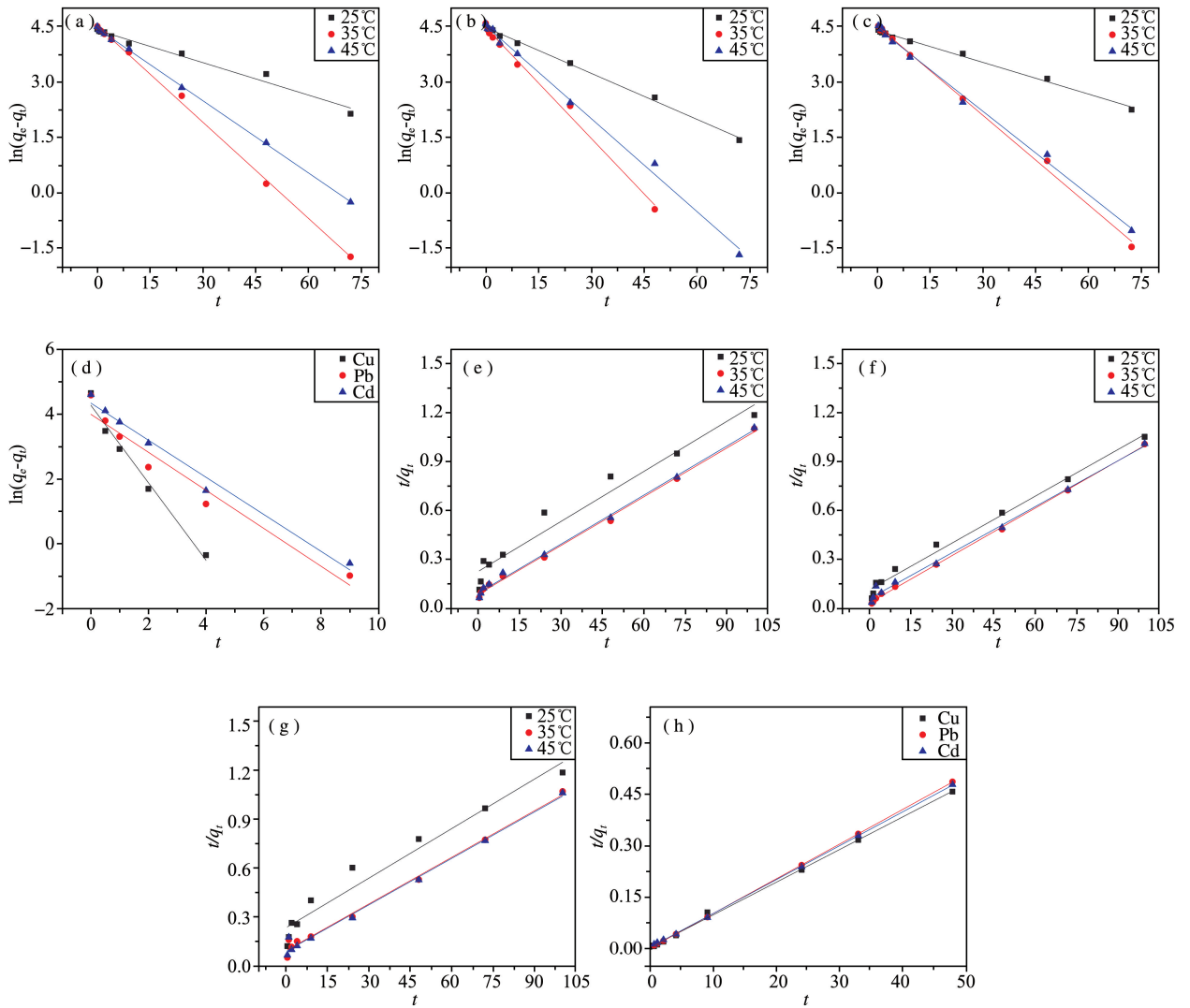


图 4 准一级和准二级动力学模型拟合

拟合结果图如图 4 所示, 平衡吸附量预测值、吸附速率常数、相关性系数列于表 1 中。振荡条件下, 准一级动力学模型对 S001 吸附三种重金属离子的动力学过程拟合效果相对较好, 表现为平衡吸附量预测值与实测值更接近、相关性系数更接近于 1。在 100 rpm 的搅拌下, 准二级动力学模型对吸附动力学过程拟合效果较好, 平衡吸附量预测准确、相关性系数高; 而准一级动力学模型的预测值则严重偏离实测值, 相关性系数较差。上述结果表明振荡条件下铜、铅、镉离子的扩散过程和 S001 表面的吸附过程是整个吸附动力学过

程的控速步骤;当采用搅拌的方式加速重金属离子的传质过程后,扩散过程不再是 S001 吸附过程的控速步骤,三种重金属离子在 S001 表面的吸附阶段成为整个吸附过程的主要控速步骤。

表 1 准一级和准二级动力学模型拟合结果

	$T/^{\circ}\text{C}$	$q_{e,\text{exp}}$ / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	Pseudo-first-order kinetics		Pseudo-second-order kinetics			
			$q_{e,\text{cal}}$ / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	k_1 / h^{-1}	$q_{e,\text{cal}}$ / $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$k_2 \times 10^{-2}$ / $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$		
Shake	Cu	25	84.4	82.3	0.0293	98.0	0.0462	
		35	90.8	91.8	0.0867	100	0.115	
		45	90.4	85.6	0.0651	100	0.108	
	Pb	25	94.3	88.2	0.0415	104	0.0752	
		35	98.4	88.2	0.100	103	0.232	
		45	98.2	91.8	0.0838	107	0.132	
Stir	Cd	25	83.8	81.5	0.0286	98.0	0.0447	
		35	93.0	90.9	0.0806	104	0.102	
		45	93.8	86.5	0.0750	104	0.107	
	Cu	25	104	71.9	1.19	105	1.94	
		Pb	25	98.6	54.5	0.586	99.3	3.72
			Cd	25	100	76.9	0.572	102

2.4 pH

pH 在吸附过程中扮演着极其重要的角色,它可影响吸附剂表面电荷、官能团的质子化程度及金属离子在水溶液中存在形态^[22]。为避免溶度积常数对重金属离子吸附过程产生干扰,考察酸性、中性溶液中 pH 值对 S001 吸附铜、铅、镉离子的影响(图 5)。从结果可以看出,三种重金属离子的平衡吸附量均随着 pH 的减小而降低,这是由于 H^+ 与金属离子竞争 S001 表面的磺酸根位点所致^[23],如化学反应方程式(5)所示,氢离子浓度升高使化学反应向右进行。其中镉离子受到 pH 的影响最为显著,表明磺酸根与镉离子间的作用最易受 H^+ 干扰^[23,24]。

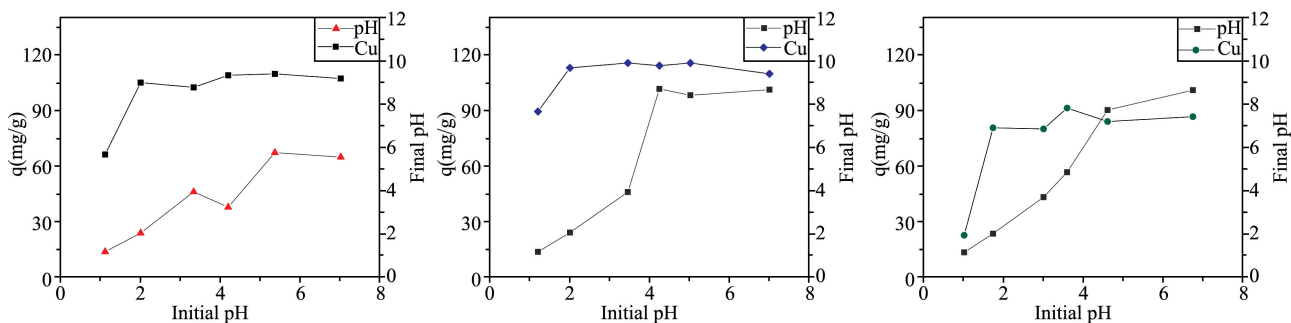


图 5 初始 pH 对铜、铅、镉离子平衡吸附量的影响

2.5 NaCl

自然水体中会存在多种无机离子,最为常见的阳离子是 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等。本小节以 Na^+ 为考察对象,研究共存离子对 S001 吸附三种重金属离子行为的影响。根据化学反应方程式(2)可知,当提高 Na^+ 浓度时,反应平衡会向左移动,使铜、铅、镉离子的吸附量降低,结果如图 6 所示,此规律与其它相关研究结果相似^[25,26]。

2.6 初始浓度对平衡吸附量的影响

重金属离子初始浓度升高,增大溶液到吸附剂表面的浓度梯度,推动吸附反应(2)平衡向右移动,吸附量增大^[27-29]。在考察的初始浓度范围内,铅、镉离子的吸附量随着初始浓度的升高持续增大(图 7),可能是因为磺酸根的修饰量较大,尚未被完全占据;而铜离子与磺酸根的结合能力最弱,在 200 mg/L 初始浓度的条件下,吸附量远低于铅、镉离子的吸附量。

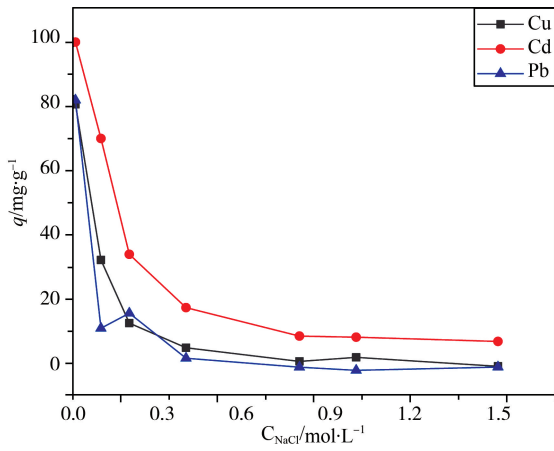


图 6 共存 NaCl 对铜、铅、镉离子平衡吸附量的影响

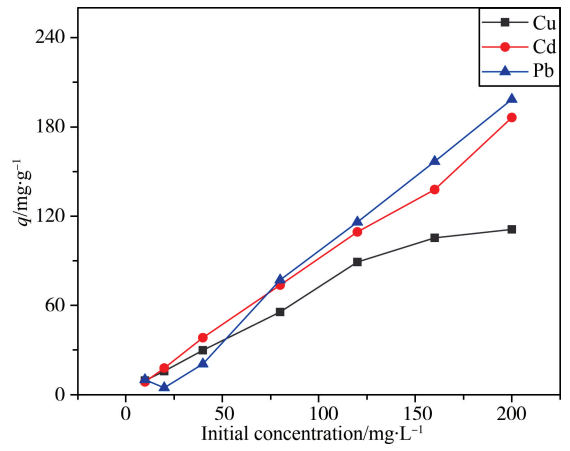


图 7 初始浓度对铜、铅、镉离子平衡吸附量的影响

2.7 吸附机理

图 8 为 S001 树脂吸附前后的 EDS 能谱图, EDS 能谱中吸附后的 S001 中钠信号峰强度相比吸附前明显减弱, 铜、铅、镉信号峰出现。表 1 为 EDS 测试的半定量分析结果, 根据元素含量的变化可判断出铜、铅、镉的吸附过程实际为离子交换过程: 铜、铅、镉离子与磺酸根之间的静电吸引作用较强, 将磺酸根结合的钠离子置换下来。

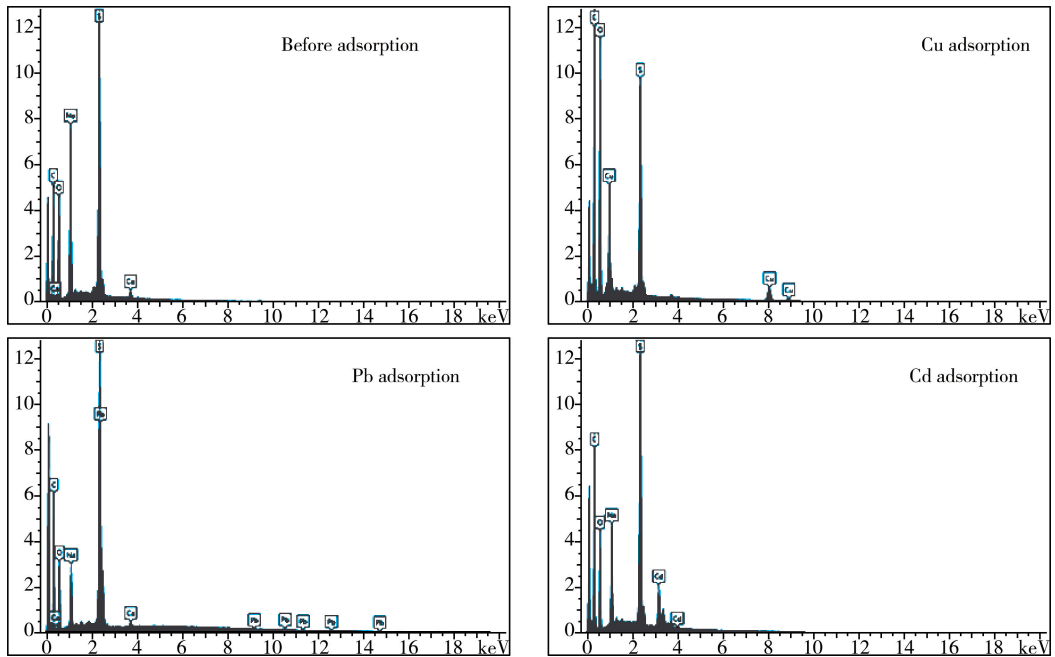


图 8 吸附前后 S001 的 EDS 谱图

吸附过程前后, S001 的红外吸收光谱中吸收峰无明显增减, 表明 S001 本身结构保持稳定, 无明显变化, 在一定程度上说明 3 种重金属离子的吸附过程仅是离子交换过程。

表 1 吸附前后 S001 表层元素组成

Adsorbate	wt% of elements on resin							
	C	O	S	Na	Ca	Cu	Cd	Pb
None	50.0	21.1	18.2	9.7	0.9	-	-	-
Cu	50.3	30.1	9.1	-	-	10.5	-	-
Pb	52.7	14.7	16.2	3.9	0.6	-	-	11.8
Cd	51.6	19.1	14.9	5.3	-	-	9.1	-

3 结论

通过对 D001 和 S001 吸附铜、铅、镉离子行为的研究,发现 (1) 溶液混合效果是影响 S001 吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 速率最为关键的因素,通过准一级和准二级动力学模型分析,振荡条件下金属离子的扩散阶段和在 S001 表面的吸附阶段共同控制了吸附速率,搅拌时溶液混合效果好,金属离子在 S001 表面的吸附阶段成为唯一的控速步骤。升温对吸附过程的加速效果和平平衡吸附量的影响均不显著。(2) pH 增大, H^+ 浓度降低,与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的竞争程度减弱,使三者吸附量增大。(3) 共存 NaCl 可大幅削弱 S001 上磺酸根对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附, Pb^{2+} 的抗 Na^+ 干扰效果略优于 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 。(4) 结合 S001 的结构及 EDS 和 FTIR 结果分析,离子交换是 S001 吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的作用机理。

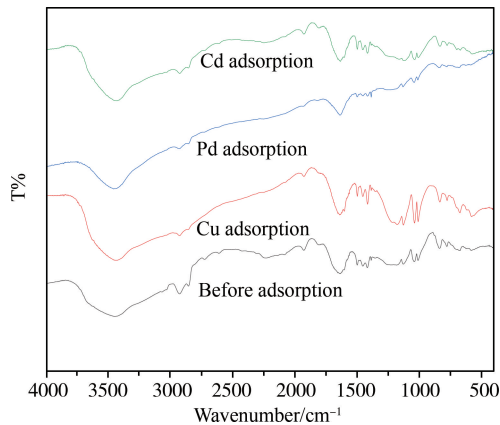


图9 吸附前后 S001 的 FTIR 光谱图

参 考 文 献

- [1] ZHANG H Y, PAP S, TAGGART M A, et al. A review of the potential utilisation of plastic waste as adsorbent for removal of hazardous priority contaminants from aqueous environments [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113698.
- [2] AUTA H S, EMENIKE C U, FAUZIAH S H. Distribution and importance of microplastics in the marine environment; A review of the sources, fate, effects, and potential solutions [J]. *Environmental International*, 2017, 102: 165-176.
- [3] CHAE Y, KIM D, AN Y J. Effects of micro-sized polyethylene spheres on the marine microalga *dunaliella salina*: focusing on the algal cell to plastic particle size ratio [J]. *Aquatic Toxicology*, 2019, 216: 105296.
- [4] CALDWELL J, PETRI-FINK A, ROTHEN-RUTISHAUSER B, et al. Assessing meso- and microplastic pollution in the Ligurian and Tyrrhenian Seas [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 149: 110572.
- [5] ECHA ANNEX X V Restriction report proposal for a restriction, report version number 1 [R]. Helsinki: European Chemicals Agency, 2019.
- [6] STOCCHINO A, de LEO F, BESIO G. Sea waves transport of inertial micro-plastics: mathematical model and applications [J]. *Journal of Marine Science and Engineering*, 2019, 7(12): 467.
- [7] HE L, RONG H F, WU D, et al. Influence of biofilm on the transport and deposition behaviors of nano- and micro-plastic particles in quartz sand [J]. *Water Research*, 2020, 178: 115808.
- [8] BOUWMEESTER H, HOLLMAN P C H, PETERS R J B. Potential health impact of environmentally released micro- and nanoplastics in the human food production chain: experiences from nanotoxicology [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(15): 8932-8947.
- [9] WRIGHT S L, KELLY F J. Plastic and human health: a micro issue [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(12): 6634-6647.
- [10] YU F, YANG C F, ZHU Z L, et al. Adsorption behavior of organic pollutants and metals on micro/nanoplastics in the aquatic environment [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 694: 133643.
- [11] LIN W, JIANG R F, WU J Y, et al. Sorption properties of hydrophobic organic chemicals to micro-sized polystyrene particles [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 690: 565-572.
- [12] ZHU X T, QIANG L Y, SHI H H, et al. Bioaccumulation of microplastics and its in vivo interactions with trace metals in edible oysters [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 154: 111079.
- [13] VAID U, MITTAL S, BABU J N, et al. Amido-amine derivative of alginic acid (AmAA) for enhanced adsorption of Pb(II) from aqueous solution [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 147: 499-512.
- [14] LU M. Adsorption of Cd^{2+} and Zn^{2+} on Carboxylated Polyvinyl AlcoholS [J]. *Chemistryselect*, 2020, 5(23): 6894-6898.
- [15] PHETPHAISIT C W, YUANYANG S, CHAIYASITH, W C. Polyacrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid-grafted-natural rubber as bio-adsorbent for heavy metal removal from aqueous standard solution and industrial wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 301: 163-171.
- [16] WEBER W J, SMITH E H. Simulation and design models for adsorption processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 1987, 21(11): 1040-1050.

Study Toward Broadband White-Light Emission [J]. *Journal Solid State Chemistry*, 2018, 260: 159-164.

- [34] OKAWA H, SADAKEYO M, YAMADA T, et al. Proton-conductive magnetic metalorganic frameworks, $\{NR_3(CH_2COOH)\}_n[M_a^{II}M_b^{III}(ox)_3]$; effect of carboxyl residue upon proton conduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135: 2256-2262.
- [35] PILI S, ROUGHT P., KOLOKOLOV D I, et al. Enhancement of proton conductivity in nonporous metal-organic frameworks; the role of framework proton density and humidity [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30: 7593-7602.
- [36] LUCARELLI C, GALLI S, MASPERO A, et al. Adsorbent-adsorbate interactions in the oxidation of HMF catalyzed by Ni-Based MOFs: a DRIFT and FT-IR insight [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120: 15310-15321.
- [37] LIU H, LI R, LU J, et al. Proton conduction studies on four porous and nonporous coordination polymers with different acidities and water uptake [J]. *CrystEngComm*, 2020, 22: 6935-6946.
-

(上接第 54 页)

- [17] KLUYTMANS J H J, van WACHEM B G M, KUSTER B F M, et al. Mass transfer in sparged and stirred reactors; influence of carbon particles and electrolyte [J]. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58(20): 4719-4728.
- [18] EALIAS A M, SARAVANAKUMAR M P. A critical review on ultrasonic-assisted dye adsorption: Mass transfer, half-life and half-capacity concentration approach with future industrial perspectives [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2019, 49(21): 1959-2015.
- [19] CHAPARADZA A, HOSSENLOPP J M. Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of atrazine removal using a banana peel based sorbent [J]. *Water Science and Technology*, 2012, 65(5): 940-947.
- [20] HO Y S. Review of second-order models for adsorption systems [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 681-689.
- [21] HAN J L, ZHU G Q, Hojamberdiev M, et al. Rapid adsorption and photocatalytic activity for Rhodamine B and Cr(VI) by ultrathin BiOI nanosheets with highly exposed {001} facets [J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(3): 1874-1882.
- [22] BASHIR A, MALIK L A, AHAD S, et al. Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17(2): 729-754.
- [23] DONG C H, ZHANG F L, PANG Z Q, et al. Efficient and selective adsorption of multi-metal ions using sulfonated cellulose as adsorbent [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 151: 230-236.
- [24] WU S B, ZHANG K S, WANG X L, et al. Enhanced adsorption of cadmium ions by 3D sulfonated reduced graphene oxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 1292-1302.
- [25] EL-BAYAA A A, BADAWY N A, ALKHALIK E A. Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2-3): 1204-1209.
- [26] HU J, LI S J, LIU B L. Adsorption of BSA onto sulfonated microspheres [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2005, 23: 259-263.
- [27] GE Y Y, LI Z L, XIAO D, et al. Sulfonated multi-walled carbon nanotubes for the removal of copper(II) from aqueous solutions [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20: 1765-1771.
- [28] RASHID J, AZAM R, KUMAR R, et al. Sulfonated polyether sulfone reinforced multiwall carbon nanotubes composite for the removal of lead in wastewater [J]. *Applied Nanoscience*, 2019, 9(8): 1695-1705.
- [29] HALADU S A, AL-HAMOUZ O C S, ALI S A. Adsorption of Cd^{2+} and Cu^{2+} ions from aqueous solutions by a cross-linked polysulfonate-carboxylate resin [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12(8): 2597-2607.